

(19) 日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

WO 01/062853

発行日 平成15年7月2日 (2003.7.2)

(43) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 2 2 A
	5 2 2	B 4 1 M 5/26	Y
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)			

出願番号 特願2001-562630(P2001-562630)
 (21) 国際出願番号 PCT/JPO0/09257
 (22) 国際出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-46570(P2000-46570)
 (32) 優先日 平成12年2月23日 (2000.2.23)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KR, US

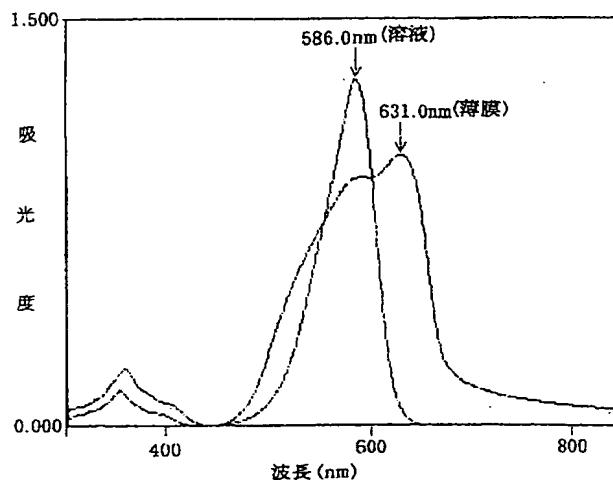
(71) 出願人 株式会社林原生物化学研究所
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
 (72) 発明者 笠田 千秋
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内
 (72) 発明者 折田 勝美
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内
 (72) 発明者 矢野 賢太郎
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアニン色素

(57) 【要約】

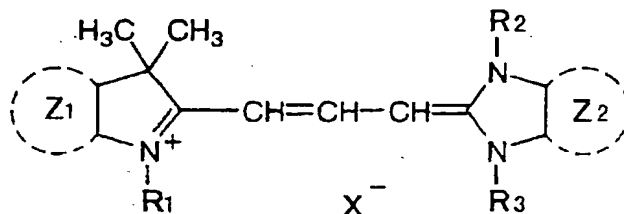
ベンゾインドレニン環及びピラジノイミダゾール環を末端に有するトリメチンシアニン色素、当該シアニン色素を含んでなる光吸収剤、光記録媒体、並びに脱離基を有するベンゾインドリウム化合物に活性メチル基を有するピラジノイミダゾリウム化合物を反応させる工程か、あるいは、活性メチル基を有するベンゾインドリウム化合物に脱離基を有するピラジノイミダゾリウム化合物を反応させる工程を経由する当該シアニン色素の製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で表されるトリメチンシアニン色素。

一般式1：



一般式1において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。 Z_1 及び Z_2 は、それぞれ、ベンゾインドレニン環及びピラジノイミダゾール環を完成するための縮合ナフタレン環及び縮合キノキサリン環を表し、それらの縮合ナフタレン環及び／又は縮合キノキサリン環は置換基を有していてもよい。 X^- は適宜の対イオンを表す。

【請求項2】 X^- が有機金属錯体アニオンである請求の範囲第1項に記載のトリメチンシアニン色素。

【請求項3】 X^- がアゾ系金属錯体アニオンである請求の範囲第1項又は第2項に記載のトリメチンシアニン色素。

【請求項4】 波長650nm付近の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載のトリメチンシアニン色素。

【請求項5】 融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、かつ、その分解点が280℃を上回る請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素。

【請求項6】 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項7】 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第6項に記載の光吸収剤。

【請求項8】 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求の範囲第6

項又は第7項に記載の光吸収剤。

【請求項9】 薄膜状態において波長650nm付近のレーザー光に感度を有する請求の範囲第6項、第7項又は第8項に記載の光吸収剤。

【請求項10】 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項11】 記録層が、請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第10項に記載の光記録媒体。

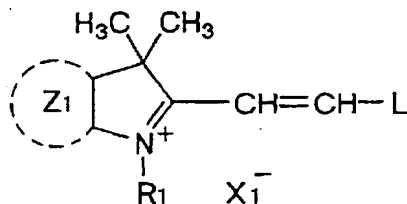
【請求項12】 記録層が、請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求の範囲第10項又は第11項に記載の光記録媒体。

【請求項13】 書込光として波長650nm付近のレーザー光を用いる請求の範囲第10項、第11項又は第12項に記載の光記録媒体。

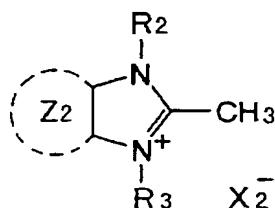
【請求項14】 有機熱変形型光記録媒体としての請求の範囲第10項乃至第13項のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項15】 一般式1に対応する R_1 及び Z_1 を有する一般式2で表される化合物に、一般式1に対応する R_2 、 R_3 及び Z_2 を有する一般式3で表される化合物を反応させる工程を経由する請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素の製造方法。

一般式2：



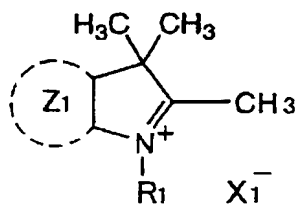
一般式3：



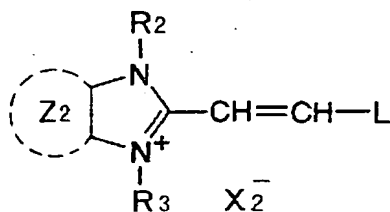
一般式 2 及び一般式 3 において、 X_1^- 及び X_2^- はそれぞれ対イオンを、また、 L は適宜の脱離基を表す。

【請求項 16】一般式 1 に対応する R_1 及び Z_1 を有する一般式 4 で表される化合物に、一般式 1 に対応する R_2 、 R_3 及び Z_2 を有する一般式 5 で表される化合物を反応させる工程を経由する請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のトリメチンシアニン色素の製造方法。

一般式 4 :



一般式 5 :



一般式 4 及び一般式 5 において、 X_1^- 及び X_2^- はそれぞれ対イオンを、また、 L は適宜の脱離基を表す。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

技 術 分 野

この発明は新規な有機色素化合物に関するものであり、とりわけ、高密度光記録媒体において有用なトリメチンシアニン色素に関するものである。

背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチンシアニン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、情報の書込に用いるレーザー光の波長をGaAlAs系半導体レーザーによる現行の775乃至795nmから700nm以下に短波長化することを目指している。しかしながら、CD-R用として開発されたポリメチン

シアニン色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その多くが波長700nm以下のレーザー光を用いて情報を適切に書き込んだり読み取ったりできないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないことになる。

有機系光記録媒体の高密度化を妨げる別の原因として、色素の熱分解性の問題がある。すなわち、有機系光記録媒体においては、レーザー光を吸収した色素が融解し、分解し、その際に発生する熱を利用してピットを形成しているところ、公知のポリメチンシアニン色素の多くは分解点が低いうえに、融点と分解点が互いに分離し、それらの温度差が大きいことから、レーザー光を照射したときのピットの形成が緩慢になって、分解熱が照射点の周囲にまで伝導し、すでに形成されている近接ピットを変形させてしまうこととなり、その結果として、光記録媒体における限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度に形成するのを困難ならしめていた。

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、高密度光記録媒体において有用な、光吸収特性と耐熱性に優れた有機色素化合物を提供することにある。

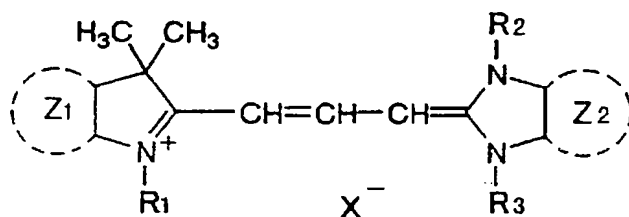
発明の開示

上述の課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、適宜の脱離基を有するベンゾインドリウム化合物と活性メチル基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程か、あるいは、活性メチル基を有するベンゾインドリウム化合物と適宜の脱離基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程を経由して得ることのできる特定のトリメチンシアニン色素（以下、単に「シアニン色素」と呼称することがある。）は、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収するうえに、分解点が高く、耐熱性が大きいことを見出した。さらに、斯かるシアニン色素は、光記録媒体において、波長650nm付近のレーザー光を照射すると、記録面に安定にして微小なピットを高密度に形成することを確認した。この発明は新規な有機色素化合物の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

発明を実施する最良の形態

この発明は、前述の課題を、一般式1で表されるシアニン色素を提供することによって解決するものである。

一般式1：



一般式1において、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数8までの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、イソプロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。これらの脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ナフトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、トリフルオロメトキシ基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基などの芳香族炭化水素基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ピラニル基などの複素環基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

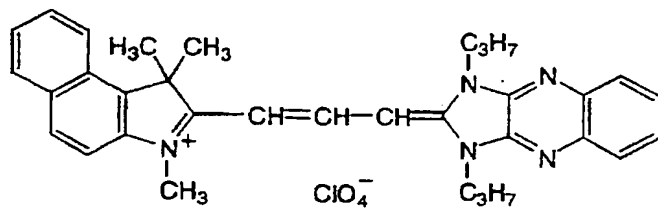
また、一般式1において、 Z_1 、及び Z_2 は、それぞれ、ベンゾインドレニン環及びピラジノイミダゾール環を完成するための縮合ナフタレン環及び縮合キノキサリン環を表す。これらの縮合ナフタレン環及び縮合キノキサリン環は、その一

方若しくは両方が置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの脂肪族炭化水素基又はハロゲン置換脂肪族炭化水素基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピペリジノ基、アニリノ基、*o*-トルイジノ基、*m*-トルイジノ基、*p*-トルイジノ基などのアミノ基、アセトアミド基、ベンズアミド基などのアミド基、さらには、ヒドロキシ基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

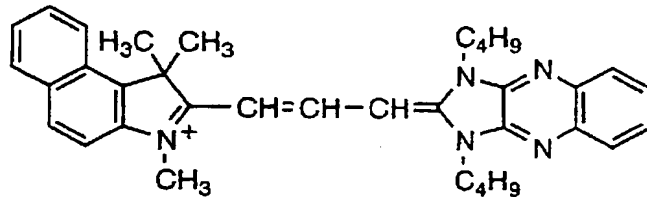
さらに、一般式1において、 X^- は対イオンを表す。対イオンについては特に制限がなく、用途にもよるけれども、要は、個々の有機溶剤におけるシアニン色素の溶解度やガラス状態における安定性などを勘案しながら適宜のものとすればよく、個々の対イオンとしては、例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼酸イオンなどの無機酸アニオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、*p*-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸アニオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- α -ジケトン系の有機金属錯体アニオンなどが挙げられる。なお、一般式1で表されるシアニン色素において、構造上、シス/トランス異性体が存在する場合には、いずれの異性体もこの発明に包含されるものとする。

この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式27で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収するうえに、分解点が高く、耐熱性が大きい特徴がある。したがって、これらのシアニン色素は、書込光として波長650nm付近のレーザー光を用いる光記録媒体、とりわけ、書込光として波長635乃至660nmのレーザー光を用いるDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。

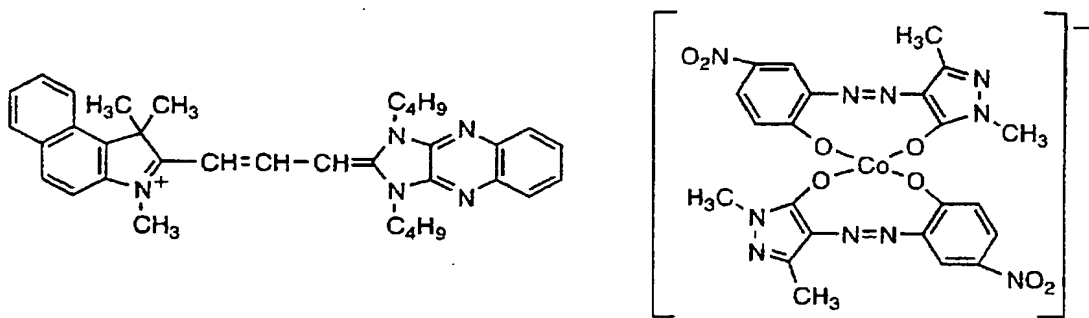
化学式1：



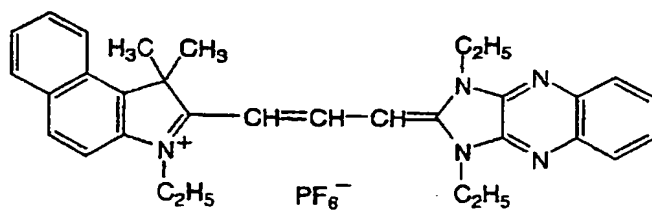
化学式2：



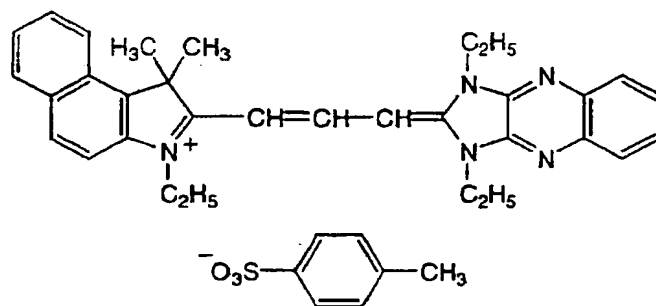
化学式3：



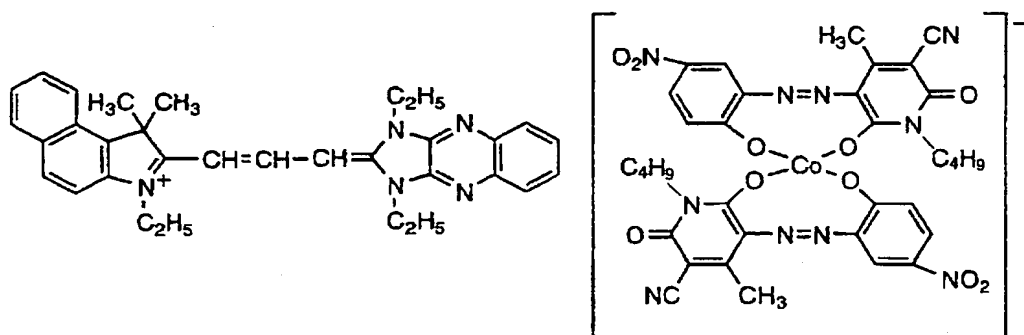
化学式4：



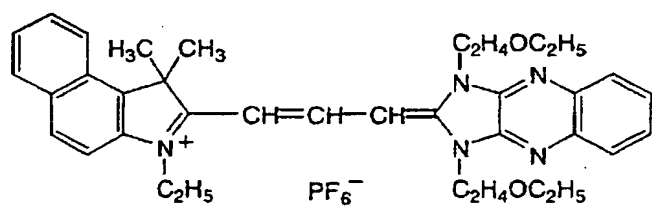
化学式 5 :



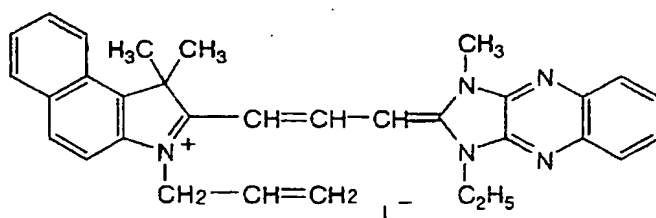
化学式 6 :



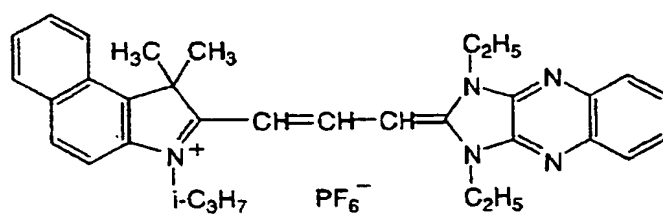
化学式 7 :



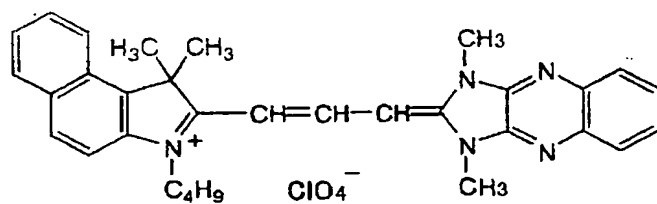
化学式 8 :



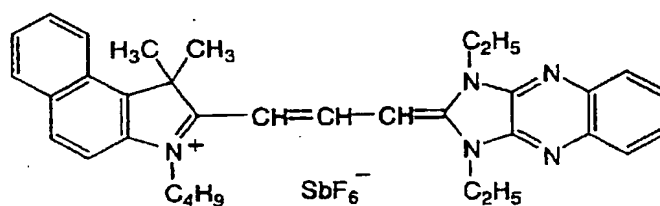
化学式 9 :



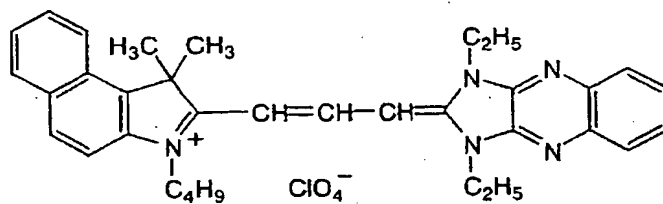
化学式 10 :



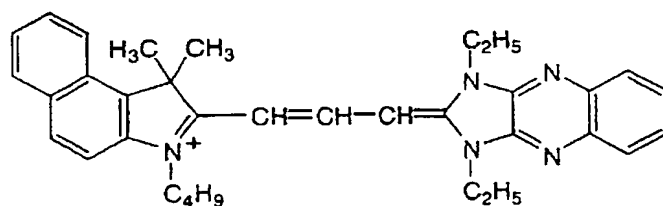
化学式 11 :



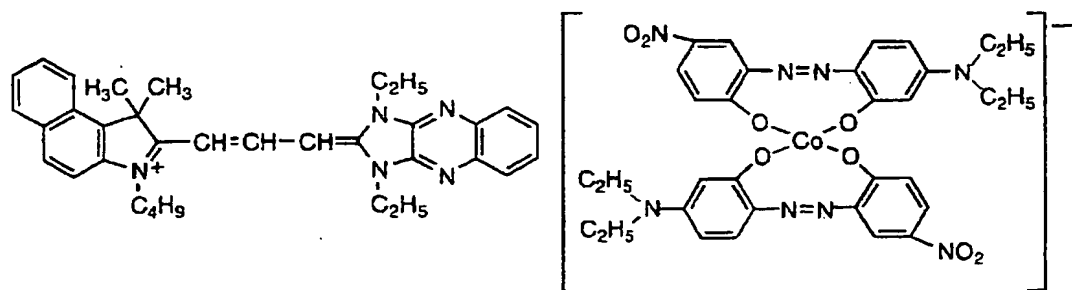
化学式 12 :



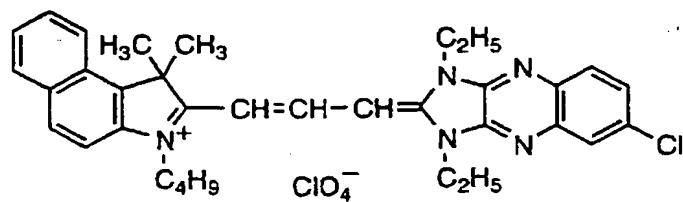
化学式 13 :



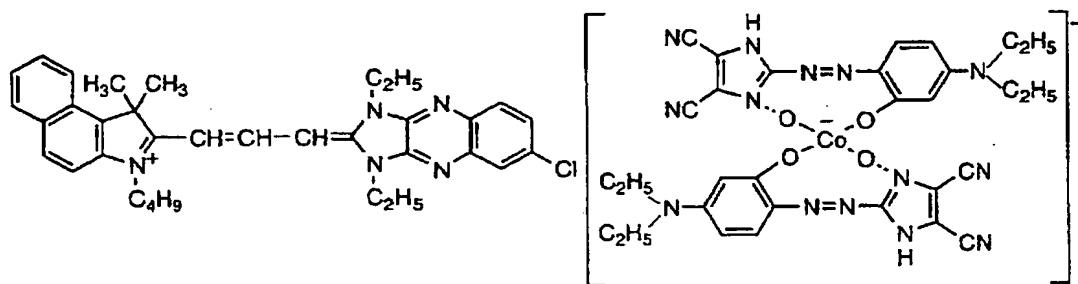
化学式 14 :



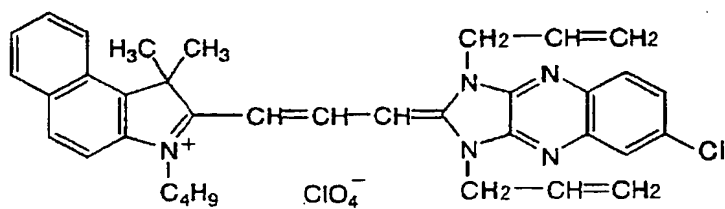
化学式 15 :



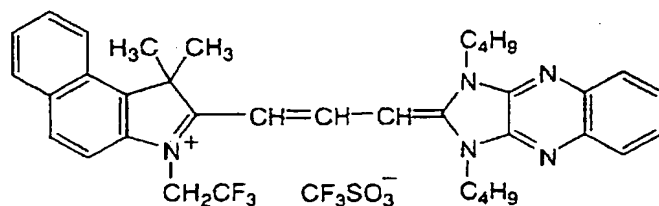
化学式 16 :



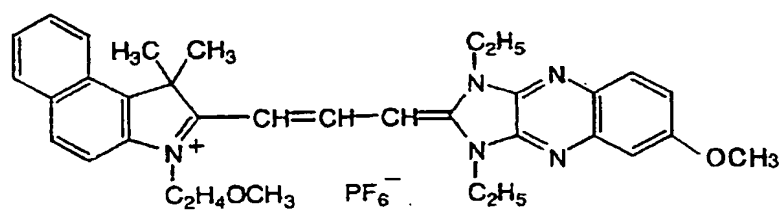
化学式 17 :



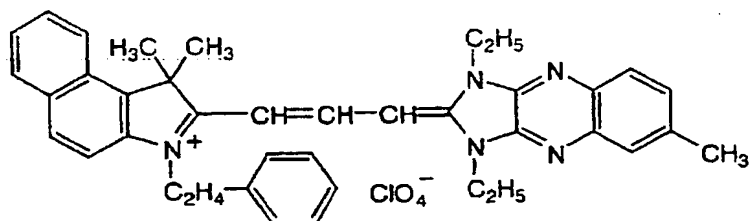
化学式 18 :



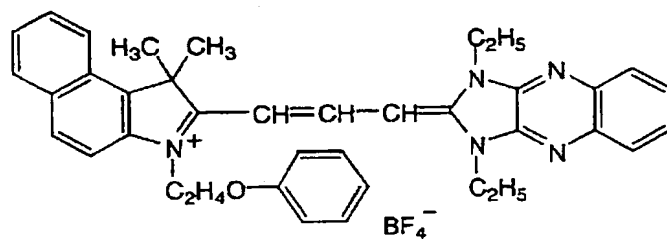
化学式 19 :



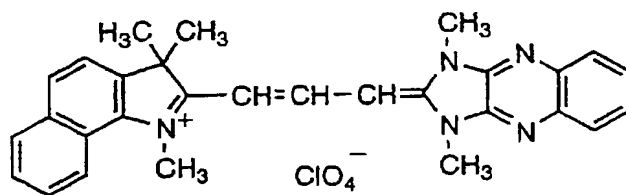
化学式 20 :



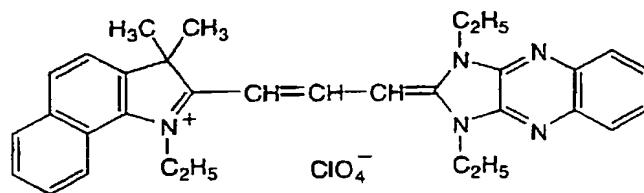
化学式 21 :



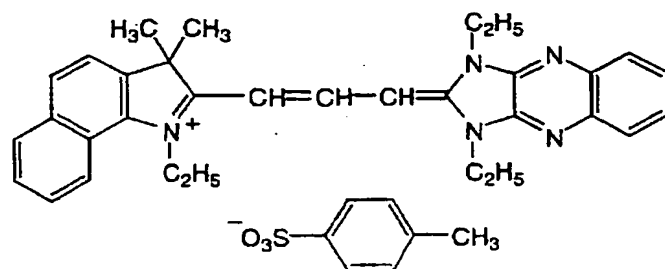
化学式 22 :



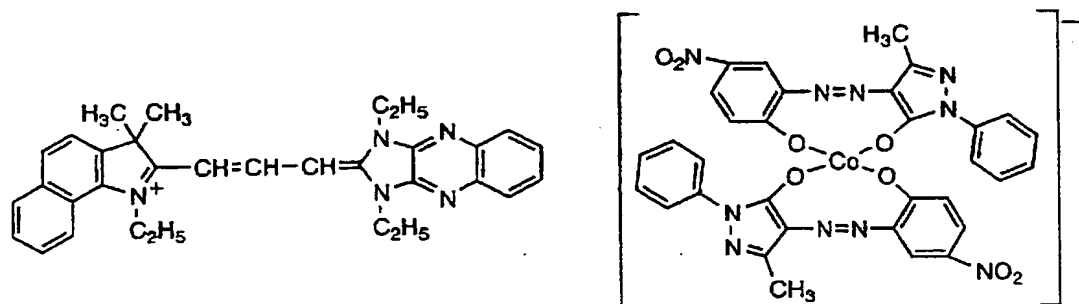
化学式 23 :



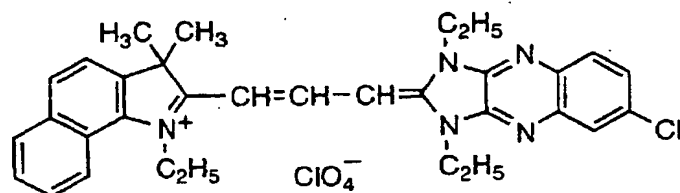
化学式 24 :



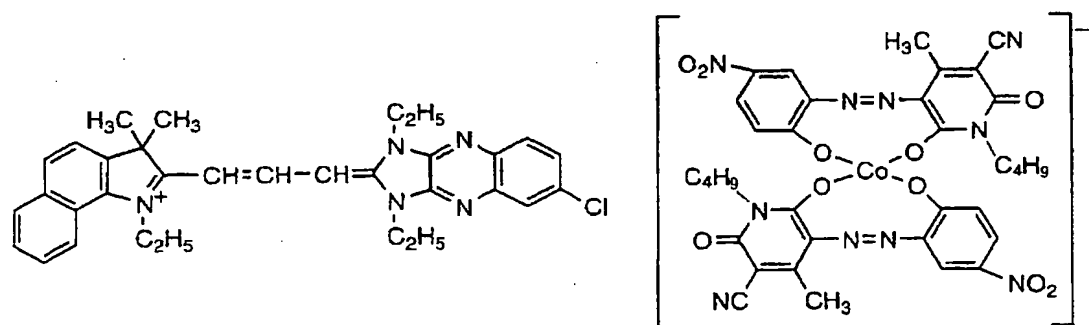
化学式 25 :



化学式 26 :



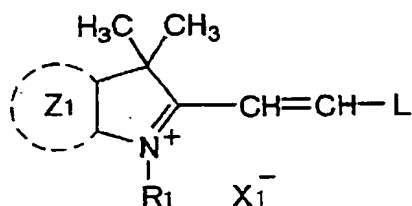
化学式 27 :



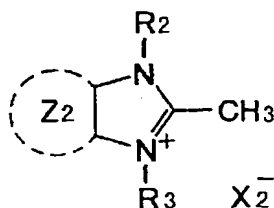
この発明のシアニン色素は種々の方法で製造することができる。経済性を重視するのであれば、適宜の脱離基を有するベンゾインドリウム化合物と活性メチル基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程か、あるいは、活性メチル基を有するベンゾインドリウム化合物と適宜の脱離基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程を経由する方法が好適である。この方

法によるときには、例えば、一般式 1 に対応する R_1 、及び Z_1 、を有する一般式 2 で表される化合物と一般式 1 に対応する R_2 、 R_3 、及び Z_2 、を有する一般式 3 で表される化合物とを反応させるか、あるいは、一般式 1 に対応する R_1 、及び Z_1 、を有する一般式 4 で表される化合物と一般式 1 に対応する R_2 、 R_3 、及び Z_2 、を有する一般式 5 で表される化合物とを反応させることによって、この発明のシアニン色素が好収量で得られる。

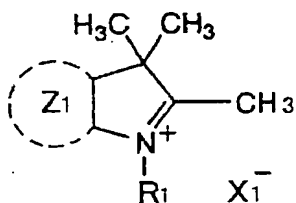
一般式 2 :



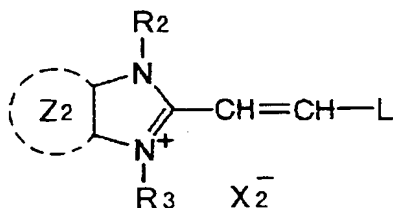
一般式 3 :



一般式 4 :



一般式 5 :



すなわち、反応容器に一般式 2 及び一般式 3 で表される化合物か、あるいは、一般式 4 及び一般式 5 で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、適宜溶剤に溶解し、必要に応じて、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

ム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-メチルピロリドン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロ

ピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトリベンゼン、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、必要に応じて、反応混合物のまま、通常のカイオン交換反応に供することによって、所望のカイオンを有するこの発明のシアニン色素を得る。化学式1乃至化学式27で表されるシアニン色素は、いずれも、この方法によって所望量を製造することができる。ちなみに、一般式2乃至一般式5で表されるベンゾインドリウム化合物及びピラジノイミダゾリウム化合物は、例えば、同じ特許出願人による特開平10-316655号公報に記載された方法によるか、あるいは、その方法に準じて調製することができる。その一般式2乃至一般式5において、 X_1^- 及び X_2^- は一般式1における X^- と同じか異なるカイオンであり、また、Lは適宜の脱離基であって、通常、アニリノ基、p-トルイジノ基、p-メトキシアニリノ基、p-エトキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基などのアニリン又はアニリン誘導体の1価基が採用される。

斯くして得られるこの発明のシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のシアニン色素をDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立

って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

次に、この発明のシアニン色素の用途について説明すると、既述のとおり、この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 6 5 0 n m 付近の可視光を実質的に吸収するうえに、分解点が高く、耐熱性が大きい特徴がある。しかも、その多くは、融点（後記する示差熱分析において、被検試料であるシアニン色素が吸熱し始める温度）と区別し難い分解点（後記する熱重量分析において、被検試料であるシアニン色素の重量が減少し始める温度）が分解点のみを有し（融点と分解点の温度が 1 0 ℃ 以内）、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のシアニン色素は、斯かる性質を具備する有機色素化合物が必要とされる、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、分解点が高く、耐熱性が大きいこの発明のシアニン色素は、波長 6 5 0 n m 付近のレーザー光に感度を有する光吸収材として、D V D - R などの高密度光記録媒体などにおいて極めて有用である。

そこで、この発明のシアニン色素の光記録媒体における用途について説明すると、この発明のシアニン色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。すなわち、光吸収剤としてのこの発明のシアニン色素の 1 又は複数に、必要に応じて、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、可視光に感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数を含ませしめたり、光記録媒体の作製作業や性能を改善すべく汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを 1 又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が 4 5 % 以上、望ましくは、5 5 % 以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層

に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを回転塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一对の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼り合わせるか、あるいは、保護層に対して基板における同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明によるシアニン色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光に感度を有し、この発明のシアニン色素と組合せて用いることによって光記録媒体における記録層の光反射率や光透過率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 α -ナフトイミダゾール環、 β -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 α -ナフトオキサゾール環、 β -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 α -ナフトセレナゾール環、 β -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 α -ナフトチアゾール環、 β -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 α -ナフトテルラゾール環、 β -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダゾリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール環、チオヒダ

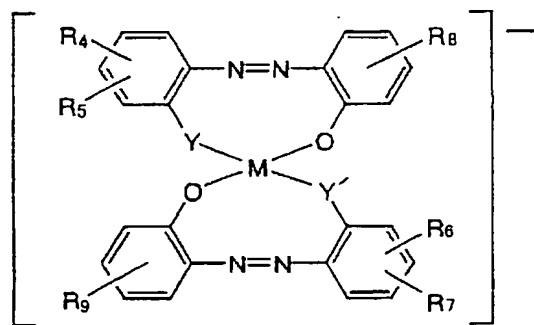
ントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラズロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、ブテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキザジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるスチリル色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、チオインジゴ系、テトラピラポルフィラジン系、トリフェニルメチン系、トリフェニルチアジン系、ナフトキノン系、フタロシアニン系、ベンゾキノン系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポリフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。なお、この発明のシアニン色素と組合せて用いられる有機色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましい。

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス〔2-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル〕ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、アゾ色素金属錯体、ホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、同じ特許出願人による特願平11-88983号明細書(発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物か、あるいは、特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示された、ホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、かつ、3位の位置にピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン化合物又はその互変異性体の1又は複数を

配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のシアニン色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や環境光などへの露光によるシアニン色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、シアニン色素 1 モルに対して、耐光性改善剤を 0.01 乃至 5 モル、望ましくは、0.1 乃至 1 モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

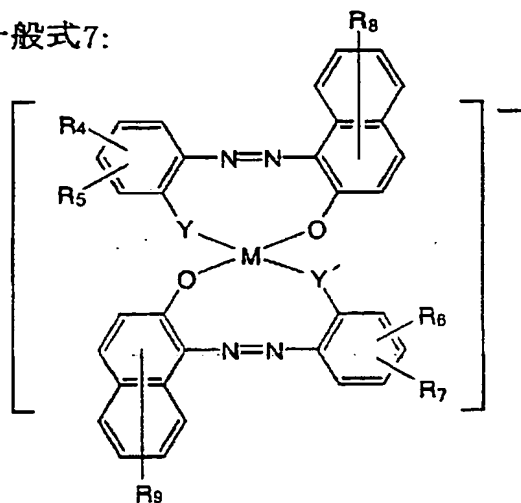
耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のシアニン色素から独立した別個の化合物である必要はなく、必要に応じて、適宜のスペーサーと、架橋剤として、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属元素のアルコキシド若しくはシアレートか、あるいは、カルボニル化合物若しくはヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体とを用いて、耐光性改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、フェニルビスジオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオール- α -ジケトン系などの有機金属錯体アニオンとこの発明のシアニン色素とを一体の塩、錯体又は複合体に形成してもよい。望ましいのはアゾ系の有機金属錯体アニオンであり、個々の有機金属錯体アニオンとしては、例えば、一般式 6 乃至一般式 10 で表されるものが挙げられる。

一般式 6 :

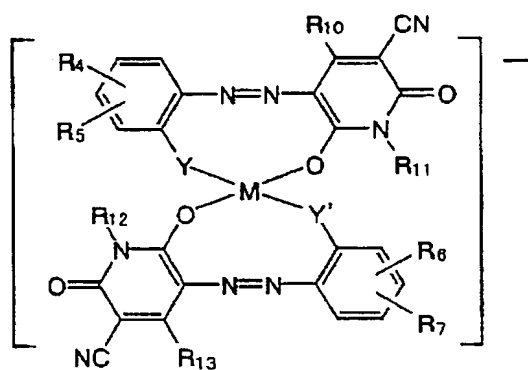


一般式 7 :

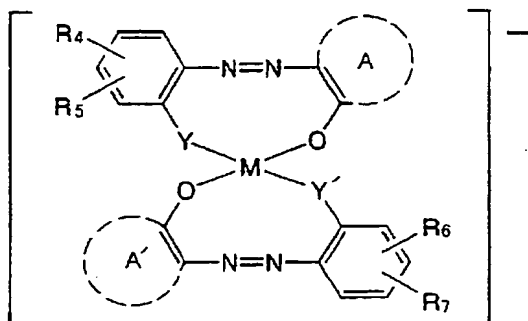
一般式7:



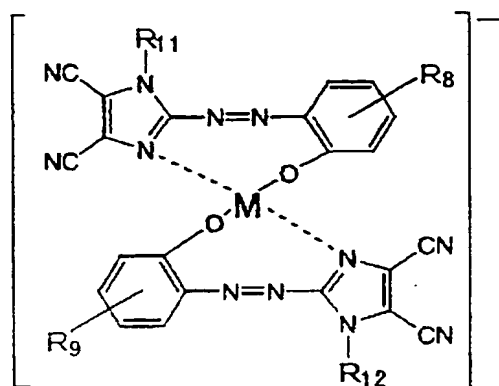
一般式 8 :



一般式 9 :



一般式 10 :



一般式 6 乃至一般式 9 を通じて、 R_4 乃至 R_7 は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、イソプロピルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、シアノ基又はニトロ基を表す。 Y 及び Y' は、例えば、酸素、硫黄、セレン、テルルなどの周期律表における第 16 族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子を表す。一般式 6 乃至一般式 10 において、 M は中心金属であって、通常、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガン、テクネチウム、鉄、ルビジウム、コバルト、レニウム、ニッケル、パラジウム、銅、銀、亜鉛、カドミウムなどの周期律表における第 3 族乃至第 12 族の金属元素から選ばれる。

一般式 6、一般式 7 及び一般式 10 を通じて、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立

に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノプロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、モノイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、*o*-トルイジノ基、*m*-トルイジノ基、*p*-トルイジノ基、キシリジノ基、ピリジルアミノ基、ピペラジニル基、ピペリジノ基、ピロリジノ基などの置換若しくは無置換の脂肪族、脂環式若しくは芳香族アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホ基又はスルホンアミド基を表す。これらの置換アミノ基、カルバモイル基、スルホ基及びスルホンアミド基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などの置換基により置換されていてもよい。

一般式 8 及び一般式 10 を通じて、 R_1 、乃至 R_3 は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基を表す。斯かる脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数が有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、フェニ

ル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

一般式 9 において、A 及び A' は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を 1 又は複数含んでなる、互いに同じか異なる、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、キノリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリニル基、イミダゾリニル基などの五員環乃至十員環の複素環基を表し、その複素環基は、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシ基、エトキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、シアノ基、ニトロ基などの置換基を 1 又は複数有していてもよい。

ちなみに、上述したときアゾ系金属錯体をはじめとする有機金属錯体アニオンは、いずれも、汎用の方法によるか、あるいは、汎用の方法に準じて調製することができる。対イオンとして斯かる有機金属錯体アニオンを有するこの発明のシアニン色素は、自体耐光性を有することから、DVD-R などの高密度光記録媒体に用いる場合、必要不可欠の要素として他の耐光性改善剤を必ずしも併用しなくてよいこととなり、その結果として、光記録媒体の基板に塗布するにあたって、溶液状態やアモルファス状態における耐光性改善剤との相溶性などを懸念する必要がなくなる。さらに、斯かるシアニン色素は、同じ理由により、光記録媒体において、書き込み光に応じて基板にピットを形成する光吸収剤としてだけでなく、他の光吸収剤の耐光性を改善する材料としても極めて有用である。有機金属

錯体イオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素としては、例えば、化学式 3、化学式 6、化学式 14、化学式 16、化学式 25 及び化学式 27 で表されるものが挙げられる。

この発明のシアニン色素は、諸種の有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、シアニン色素を基板に塗布するための有機溶剤にも制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用される T F P か、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類

、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

とりわけ、この発明のシアニン色素は、例えば、TFP、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のシアニン色素を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のシアニン色素は、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどのアルコール類や、シクロヘキサノンなどのケトン類においても良好な溶解性を発揮する。この発明のシアニン色素を斯かるアルコール類に溶解して基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難くなる。

基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラ

スチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8 μm の範囲になるように、また、深さが70乃至200 nmの範囲になるようにするのが望ましい。

この発明による光吸収剤は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5% (w/w) の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000 nm、望ましくは、50乃至300 nmになるように基板に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類などのポリマーが単独又は組合せて、重量比で、シアニン色素の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、AlGaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGaAsP系若しくはInGaAlP系

の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子（SHG素子）と組合せたYAGレーザーなどによる波長650nm付近のレーザー光、とりわけ、635乃至660nmのレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回る波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のシアニン色素と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ピットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5mWを上回る出力、通常、10乃至50mWの範囲で書き込み、読取は5mW以下の出力、通常、0.1乃至5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

斯くして、この発明による光記録媒体においては、波長650nm付近のレーザー光、とりわけ、635乃至660nmのレーザー光による光ピックアップを用いることによって、現行の標準的なCD-Rに採用されている1.6μmを下回るトラックピッチで、0.834μm/ピットを下回るピット長の安定にして微小なピットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmのディスク状基板を用いる場合には、公知のシアニン色素では容易に達成できなかった、記録容量が片面で0.682GBを遥かに越え、画像情報及び音声情報を約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、データ、コンピュータプログラムなどを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌

情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク（登録商標）、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデ

オディスクを利用する書込可能な読取メモリ)、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

以上においては、この発明によるシアニン色素の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長 650 nm 付近のレーザー光を用いる高密度光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるシアニン色素の用途は DVD-R などの高密度光記録媒体だけではなく、CD-R などの現行の光記録媒体において、例えば、波長 775 乃至 795 nm のレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長 650 nm 付近のレーザー光を用いる高密度光記録媒体に適用する場合であっても、この発明のシアニン色素をして基板上に直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、775 乃至 795 nm のレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、波長 650 nm 付近のレーザー光による励起エネルギーをこの発明のシアニン色素を介してこれらの有機色素化合物に移動させ、もって、後者の化合物を分解することによって、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明のシアニン色素が波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、熱変形型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明のシアニン色素は波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かるシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光させること

によって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

この発明の実施の形態につき、以下、実施例に基づいて説明する。

実施例1：シアニン色素

反応容器にアセトニトリル20mlをとり、1-ブチル-3,3-ジメチル-2-[(フェニルアミノ)エテニル]ベンゾインドリウム=ポートルエンシルホナート10.0g、1,3-ジメチル-2-メチルイミダゾキノキサリウム=ポートルエンシルホナート7.6g及び無水酢酸2mlをそれぞれ加え、さらに、攪拌しながら、室温下でトリエチルアミン6mlを滴々加えた後、2時間攪拌した。析出した粗結晶を濾取し、適量のメタノールに加熱溶解し、濾過し、濾液に過塩素酸ナトリウム-水和物3.0gの水溶液を加えた後、30分間攪拌して対

イオン交換した。その後、析出した結晶を濾取し、メタノールで洗浄し、乾燥したところ、化学式 10 で表されるシアニン色素の黒色結晶が 8 g 得られた。

この結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、融点は 301 乃至 302℃ であった。

この発明のシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式 1 乃至化学式 27 で表されるものを含めて、いずれも、実施例 1 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を製造することができる。

実施例 2：シアニン色素の光特性

表 1 に示すこの発明のシアニン色素につき、常法にしたがって、メタノール溶液にしたときと、ガラス板上に製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定することによって、溶液状態及び薄膜状態における吸収極大波長を調べた。結果を表 1 に示す。第 1 図及び第 2 図に示すのは、それぞれ、化学式 12 及び化学式 23 で表されるこの発明のシアニン色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

表 1：

シアニン色素	吸収極大波長 (nm)		融点 (℃)	分解点 (℃)	溶解度 (mg/ml)
	溶液	薄膜			
化学式 4	583	632	—	324.3	4.9
化学式 5	583	593	249.1	274.9	158.5
化学式 6	582	614	—	313.0	70.0
化学式 12	586	631	—	307.4	69.5
化学式 16	588	600	252.1	292.8	93.2
化学式 23	584	638	—	308.0	16.3
化学式 24	592	653	—	292.0	9.1
化学式 25	584	630	—	312.8	26.6
化学式 27	592	637	—	298.5	68.3

註：「—」は、融点と区別し難い分解点か、分解点のみを有することを示す。

表 1 の結果から明らかなように、この発明のシアニン色素は、いずれも、溶液状態においては波長 580 nm 近辺に、また、薄膜状態においては波長 630 nm

m 近辺に吸収極大を示した。第 1 図及び第 2 図の可視吸収スペクトルに見られるとおり、薄膜状態において、この発明のシアニン色素の長波長側の吸収端は波長 700 nm 付近まで延展していた。これらの結果は、この発明のシアニン色素が可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収することを物語っている。

実施例 3：シアニン色素の熱特性

被検試料として、表 1 に示すシアニン色素をそれぞれ適量とり、デジタル熱分析計（商品名『TG/DTA 220 型』、セイコー電子工業株式会社製造）を用いる通常の示差熱分析（以下、「DTA」と略記する。）及び熱重量分析（以下、「TGA」と略記する。）に供することによって分解点を調べた。結果を表 1 に示す。第 3 図及び第 4 図に示すのは、それぞれ、化学式 12 及び化学式 23 で表されるこの発明のシアニン色素の DTA 及び TGA の結果を示す図である。また、DTA 及び TGA において、雰囲気温度は 10℃/分の昇温モードに設定した。

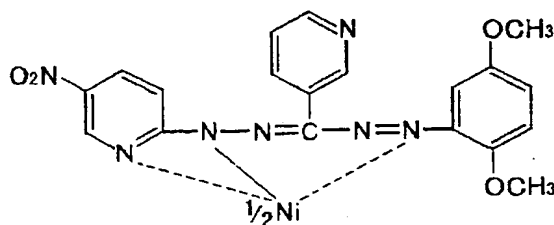
表 1 並びに第 3 図及び第 4 図の結果に見られるとおり、この発明のシアニン色素は 270℃を上回る分解点、望ましくは、300℃以上の分解点を有し、耐熱性が極めて大きいことを物語っている。しかも、試験に供したこの発明のシアニン色素の多くは、いずれも、融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、分解点付近で著しく急峻に分解した。緩慢に分解する有機色素化合物は、既述のとおり、DVD-R などの高密度光記録媒体において、その限られた記録面に微小なピットを高密度に形成することを困難ならしめる。また、基板のガラス転移温度にもよるが、耐熱性の低い色素は、一般に、光記録媒体において光吸収剤として用いると、低出力のレーザー光で情報を書き込める利点がある半面、読取に際して、レーザー光に長時間露光すると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺やピットが形成されていない部分が変形し、ジッターや読取エラーが発生し易くなる。この発明のシアニン色素の多くが融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、その分解点が高いうえに、分解点付近で急峻に分解することは、この発明のシアニン色素を光吸収剤として用いることによって、ジッターや読取エラーが少なく、読取光や自然光などの環境光への露光に対して安定な高密度光記録

媒体が得られることを物語っている。

実施例 4：光記録媒体

TFPに光吸収剤として化学式 12 又は化学式 23 のいずれかで表されるシアニン色素を濃度 2.0% (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として化学式 28 (ニッケル原子と窒素原子を結ぶ実線は共有結合を、破線は配位結合をそれぞれ表す。) で表されるホルマザン金属錯体を濃度 0.2% (w/w) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過し、トラックの内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部 (トラックピッチ $0.74\ \mu\text{m}$ 、幅 $0.03\ \mu\text{m}$ 、深さ $76\ \text{nm}$) を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板 (直径 $12\ \text{cm}$ 、厚さ $0.6\ \text{mm}$) の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ $120\ \text{nm}$ の記録層を形成した。その後、基板に金を $100\ \text{nm}$ の厚さになるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂 (商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造) を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板 (直径 $12\ \text{cm}$ 、厚さ $0.6\ \text{mm}$) を貼り付けることによって光記録媒体を作製した。

化学式 28：



本例の光記録媒体は、いずれも、4GBを越える記録容量を有し、波長 $650\ \text{nm}$ 付近のレーザー光を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を極めて高密度に書き込むことができる。なお、発振波長 $658\ \text{nm}$ の半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、 $1\ \mu\text{m}$ を下回る微小なビットが1

μmを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

産業上の利用の可能性

以上説明したとおり、この発明は新規なトリメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収するうえに、分解点が高く、耐熱性が大きい。したがって、この発明のシアニン色素は、斯かる性質を具備する有機色素化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有するものであって、とりわけ、DVD-Rにおけるがごとく、書込光として波長650nm付近のレーザー光を用い、情報の書込に際して、限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度且つ迅速に形成しなければならない高密度光記録媒体の光吸収剤として極めて有用である。

斯かる光吸収剤を用い、波長650nm付近のレーザー光により情報を書き込むこの発明の有機系光記録媒体は、現行のCD-Rと比較して、安定にしてより微小なピットをより小さなトラックピッチで高密度に形成できることから、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を桁違いに大量且つ高密度に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する1ビット当りの価格を大幅に下げることができる実益がある。

斯くも有用なシアニン色素は、適宜の脱離基を有するベンゾインドリウム化合物と活性メチル基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程か、あるいは、活性メチル基を有するベンゾインドリウム化合物と適宜の脱離基を有するピラジノイミダゾリウム化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を容易に製造することができる。

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

第1図は、この発明によるシアニン色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

第2図は、この発明による別のシアニン色素の溶液状態及び薄膜状態における可

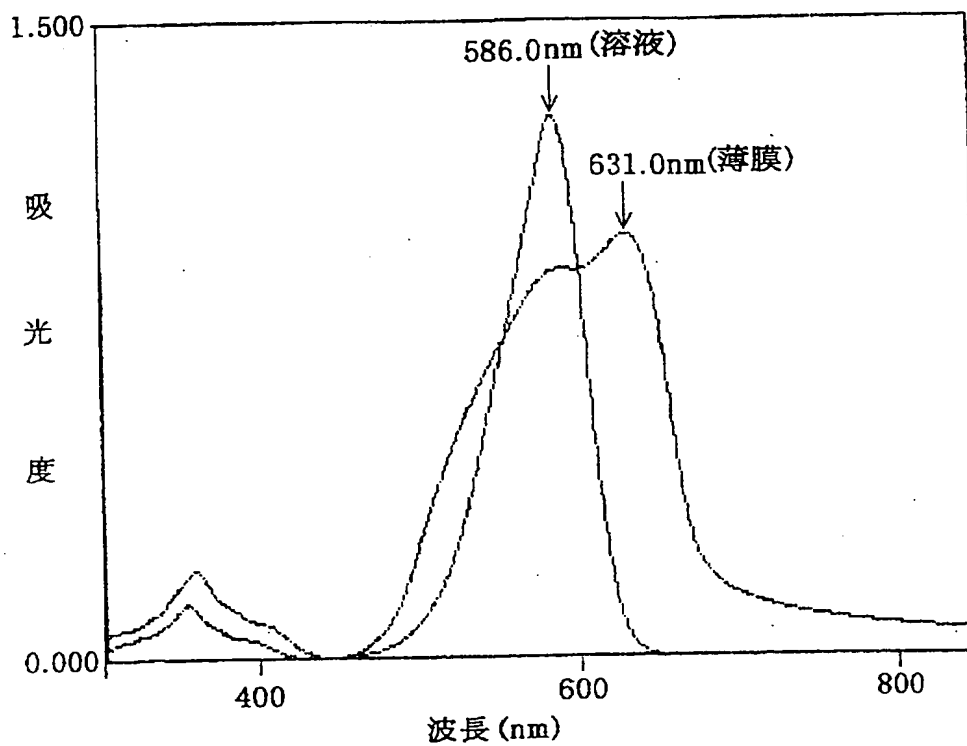
視吸収スペクトルである。

第3図は、この発明によるシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

第4図は、この発明による別のシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

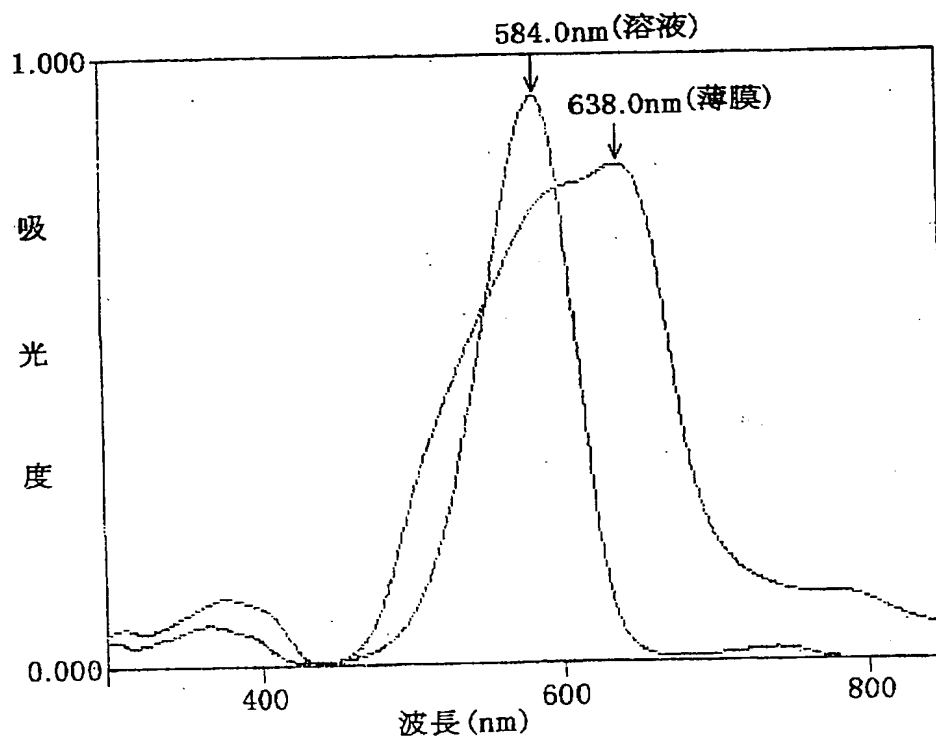
【図1】

第 1 図



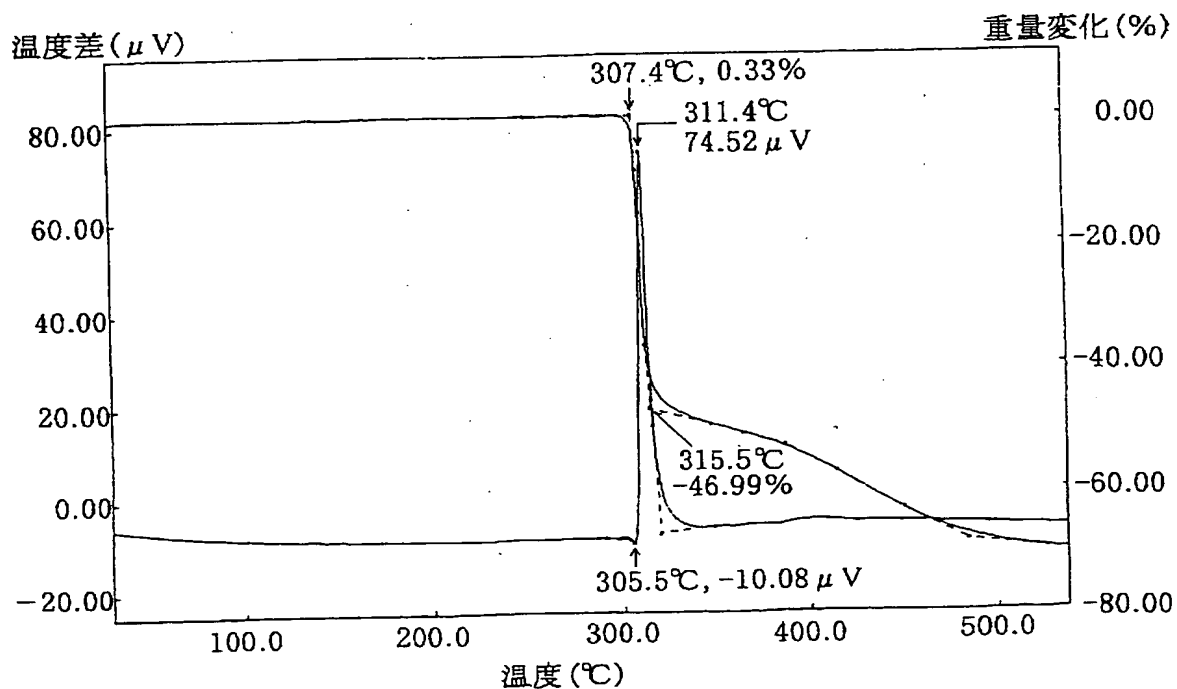
【 図 2 】

第 2 図



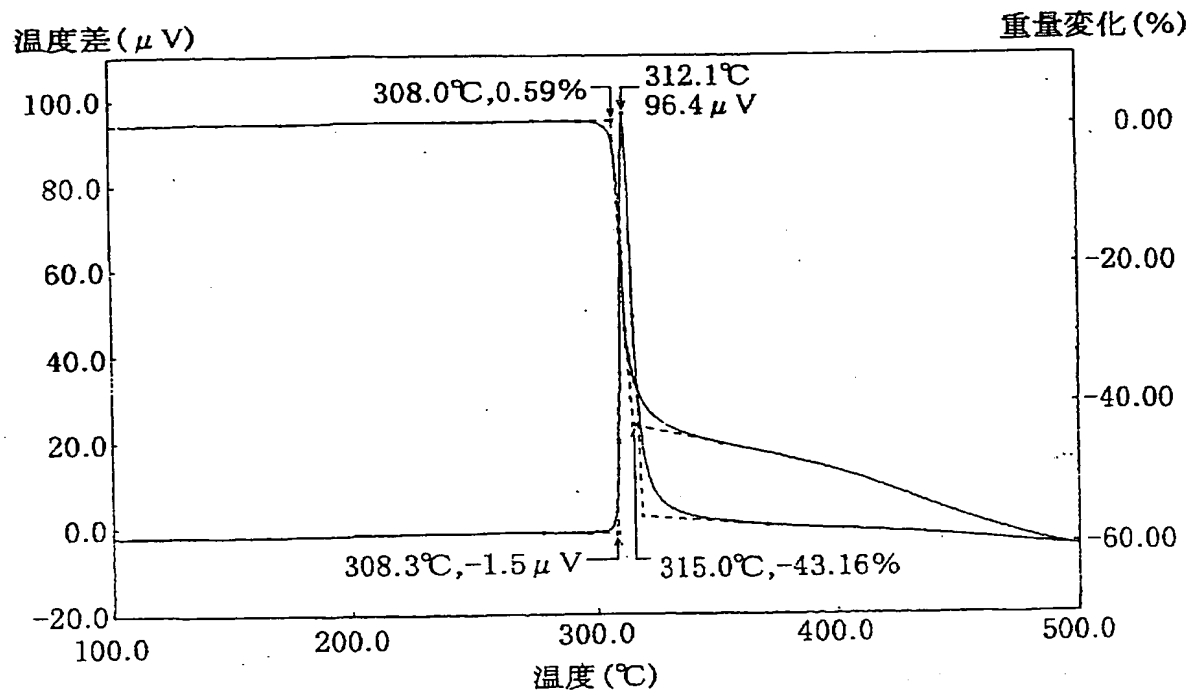
【 図 3 】

第 3 図



【 图 4 】

第 4 图



【 国 際 調 査 報 告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT / JP 00 / 09257
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09B23/06, G11B7/24, B41M5/26		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09B23/00, C09B23/06, G11B7/24, B41M5/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
REGISTRY (STN), CAPLUS (SYN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 4-22679, A (株式会社リコー), 27. 1月. 1992 (27. 01. 92) (ファミリーなし)	1-14 15, 16
Y A	EP, 34183, A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 20. 12月. 1989 (20. 12. 89) & JP, 2-3452, A	1-14 15, 16
Y A	JP, 10-278426, A (日立マクセル株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) (ファミリーなし)	1-14 15, 16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06. 03. 01	国際調査報告の発送日 13.03.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 穴吹 智子	4 H 8413
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

国際調査報告		国際出願番号 PCT / J P 0 0 / 0 9 2 6 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-336553, A (富士写真フイルム株式会社), 6. 12月. 1994 (06. 12. 94) (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 4-117350, A (富士写真フイルム株式会社), 17. 4月. 1992 (17. 04. 92) (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 2-127475, A (三井東圧化学株式会社), 16. 5月. 1990 (16. 05. 90) (ファミリーなし)	1-16

フロントページの続き

(72)発明者 河田 敏雄
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所内

(72)発明者 安井 茂男
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。